(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



1811 AND TO REPORT OF THE PORT OF THE

(43) 国際公開日 2004年6月24日(24.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類7:

WO 2004/052941 A1

C08F 2/32, 2/44

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/015592

(22) 国際出願日:

2003年12月5日(05.12.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の冒語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-355419

2002年12月6日(06.12.2002)

特願 2003-391544 2003年11月21日(21.11.2003) JP

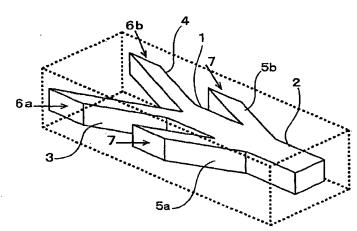
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 綜研化 学株式会社 (SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒171-8531 東京都 豊島区 高田三 丁目29番5号 Tokyo (JP).

- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 鳥居 徹 (TORII, Toru) [JP/JP]; 〒167-0051 東 京都 杉並区 荻窪 4-1 8-1 8 Tokyo (JP). 樋口 俊郎 (HIGUCHI, Toshiro) [JP/JP]; 〒224-0006 神奈川県 横 浜市 都筑区 荏田東 3-4-26 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西迫 貴志 (NI-SISAKO, Takasi) [JP/JP]; 〒110-0008 東京都台東区池 之端2-3-19-801エステヴィアン池之端 Tokyo (JP). 滝沢 容一 (TAKIZAWA,Youichi) [JP/JP]; 〒350-1320 埼玉県 狭山市 広瀬東一丁目 13番 1号 綜 研化学株式会社内 Saitama (JP). 高橋 孝徳 (TAKA-HASHI, Takanori) [JP/JP]; 〒350-1320 埼玉県 狭山市

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR MICROCHANNEL PRODUCTION OF COLORED SPHERICAL GRAIN AND MICROCHANNEL PRODUCTION APPARATUS FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びそれに用いるマイクロチャンネル式製造装置



(57) Abstract: Two-toned monodisperse colored spherical grains useful in, for example, display units such as character, graphic and image displays, especially bichrome spherical grains wherein from the viewpoint of display performance, two hues permit electrically or magnetically reversing display; and a novel process and apparatus for producing the same. In particular, a process for microchannel production, comprising providing colorant continuous phases of different hues (6a, 6b) and spherical granulation dispersion phase (7) which are in O/W or W/O relationship to each other; and in a fluid dispersion medium containing a polymerizable resin component, transferring the colorant continuous phases of different hues (6a, 6b) prepared by dispersing colorant dyes or pigments into first microchannel (1) and continuously or intermittently discharging the same into the spherical granulation dispersion phase (7) flowing at given flow rate (F2, ml/h) through second microchannel (2) so that the polymerizable resin component within the colorant continuous phases of two hues rendered spherical is hardened to thereby form colored spherical polymer grains. Further, there is provided a microchannel production apparatus for use in the process.

(57)要約:本発明は、キャラクタ、グラフィック、画像衷示等のディスプレ等に有用の2色に色分けされた単分散 性着色球状粒子で、ディスプレ性の観点から2色相が、電気的、磁性的に反転表示性の2色球状粒子、その新規な

[続葉有]

広瀬東一丁目 13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI,Shunichiro); 〒141-0031 東京都 品川区 西五反田七丁目 1 3番 6 号 五反 田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

製造方法及びその製造装置を提供することを目的とするものであり、本発明は、異なる色相の着色物連続相6a、6bと球状粒子化分散相7とが互いにロ/W又はW/O型の関係にあって、重合性樹脂成分を含有する流動性分散 媒中に、着色染顔料を分散させてなる異なる色相の着色連続相6a、6bを第1マイクロチャンネル1に移送させ、所定の(流速)フローF2(ml/h)で第2マイクロチャンネル2内に流れる球状粒子化分相7に連続又は間欠的に吐出させ球状化された2色相の着色物連続相中の重合性樹脂成分を硬化させて着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャネル製造方法、それに用いるマイクロチャネル式製造装置にある。

明細

着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びそれに用いるマイクロチャンネル式 製造装置

5

10

20

技術分野

本発明は、着色球状粒子の製造方法及び製造装置に関し、より詳細には、キャラクタ 材、グラフィック材、画像表示等のディスプレに有用使されるカラー球状微粒子で、特 にそのカラーが1色又は2色以上の多着色相を有し、しかも、粒子径分布の少ない着色 球状粒子の新規な製造方法及びその製造装置に関する。

また、本発明は、画像表示装置に用いられ、そのディスプレ性の観点からこの着色相が2.色相であって、電気的又は磁性的に反転表示性に優れる帯電性又は帯磁性である着色球状粒子の新規な製造方法及びその製造装置に関する。

15 背景技術

近年、多種多様の情報が、記録・保存・伝送・表示として世の中に出力されている。 例えば、CRT、PDP及びLCD等による表示(ディスプレ)として、複写機、ファクシミリ及びプリンター等の電子写真画像による紙(ハードコピー)への記録・保存・表示として、また、携帯電話、DTA等による伝送・表示として、更には、PLDのような帯電性白黒着色粒子を電気泳動させて画像を表示させる等の如くその出力形態も多岐に及んでいる。

このような状況にあって、電気泳動表示セル内で電気的に帯電する帯電性着色樹脂微粒子の泳動に係わって、特許文献1である特開平9-185087号公報、特許文献2である米国特許第3612758号明細書及び特許文献3である特開2001-249

20

366号公報には電気泳動表示装置が提案されている。例えば、特許文献3である特開2001-249366号公報には、単純マトリックス駆動による表示コントラストを可能にさせる電気泳動表示装置が提案され、シリコーンオイル、トルエン、キシレン、高純度石油等の透明有機絶縁液体セルに装填されたポリスチレン、ポリエチレン等の白、黒着色帯電泳動機粒子が記載されている。

また、このような着色樹脂微粒子に係わって、特許文献4である特開2001-89 510号公報には、油溶性染料を含有させた平均粒子径0.5~100μmのアクリル系着色樹脂微粒子が記載され、例えば、(メタ)アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体からなる着色樹脂微粒子も開示されている。その作製方法として、水系媒体中に分散する乳化重合又は懸濁重合等によって調製された平均粒子径が0.05~1μmの(メタ)アクリル系モノマーの(共)重合体、スチレン系(共)重合体、(メタ)アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体等のシード粒子に、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2ーエチルへキシル、ラウリル、シクロヘキシル、2ーヒドロキシエチル、メトキシエチル、グリシジル等のアクリル系モノマーと油溶性染料とを吸収させて重合させるものである。

また、特許文献5である特開平4-243267号公報には、静電荷像現像用トナー粒子として粒子径が6~8μmのスチレンとメチルアクリレート、nープチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等とのスチレンー(メタ)アクリル系共重合体の青色、黄色、赤色等の染料含有着色樹脂粒子が記載され、ブローオフ法によるその帯電量が、-25~-30(μc/g)範囲の帯電特性を発揮する樹脂粒子として提案されている。また、その作製方法としては、着色剤の染料をアルコール系溶媒に溶かした系に、シード重合法や懸濁重合法で重合成長させて得られた熱可塑性の樹脂粒子を添加させて、着色剤を染着させるものである。

また、特許文献6である特開昭64-42683号公報には、粒子回転型ディスプレ

装置が記載され、開示されている2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、 ワックスに酸化チタンを添加し、スプレードライヤー法で造粒、分級後、平均粒径50 μmの白色ワックス粒子の半球面に、カーボンブラック分散アルキッド樹脂エナメルを スプレー着色させる。また、ワックスに緑色顔料、赤色顔料、青色顔料をそれぞれ分散 させ、造粒、分級して平均粒子径30~150μmの緑色、青色、赤色のそれぞれ粒子 を、RTVゴムに分散させたゴム塊を90℃に加熱しながら遠心力下に色分けさせて、 冷却後に薄板状に切ったゴムから色分けされた表示用粒子を回収するものである。

また、特許文献7である特開平11-352421号公報には、PLD等の表示に用いられる2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、微小ボールの半球面に真空蒸着法、スパッタ法、化学気相成長法、スピンナ塗布方法等の薄膜作製方法を用いて異なる着色層を形成させることが記載されている。

また、特許文献8である特開2000-122103号公報には、マイクロカプセル 内にある、回転可能な白黒2色の帯電性電気泳動性着色ボールが記載されている。その 2色ボールの製造方法として、白色の二酸化チタンを充填したガラスビーズ及びプラス チックビーズを作製し、次いで、この半球面を黒色材料である硫化アンチモンとフッ化 マグネシウムの混合物を真空蒸着させる方法が記載されている。

【特許文献1】特開平9-185087号公報

【特許文献2】米国特許第3612758号明細書

【特許文献3】特開2001-249366号公報

20 【特許文献4】特開2001-89510号公報

【特許文献5】特開平4-243267号公報

【特許文献6】特開昭64-42683号公報

【特許文献7】特開平11-352421号公報

【特許文献8】特開2000-122103号公報

発明の開示

10

15

20

以上のような状況下にあって、従来から、各種の表示デバイスに用いられ、2色相である例えば白黒球状粒子を反転させてディスプレイさせる表示用2色カラー粒子が種々提案されている。しかしながら、上述する特許文献4である特開2001-89510号公報及び特許文献5である特開平4-243267号公報には、液状媒体系における乳化重合法等のように膜乳化法により樹脂球状粒子を形成させながら、染質料(染料又は類料)を粒子に内包させて着色させる、単分散性に優れる多数の着色樹脂球状粒子を一工程で製造する方法が提案されているが、何れも単色のカラー樹脂粒子である。

一方、特許文献7である特開平11-352421号公報及び特許文献8である特開2000-122103号公報に記載する如く、予め作製した白色粒子の半球面をスパッタリングや、真空蒸着法等で黒色成分をコーテングさせる製造方法が提案されている。また、特許文献6である特開昭64-42683号公報に記載する製造方法は、2色相化がスパッタリングや、真空蒸着法等のようにコスト高の傾向になる製造方法ではないものの、その粒子化はスプレードライヤー法であって、周知の如くこの方法で得られる造粒物は粒度幅が大きく分級を要し、歩留まり及び粒子の単分散性も著しく劣るのが一般的である。しかも、提案されている2段工程による2色化も極めて煩雑である等から、何れの提案も未だ十分満足される2色化球状粒子の製造方法ではない。

そこで、本発明による目的は、キャラクタ材、グラフィック材、特に各種の表示デバイスに用いられる白黒の無彩色や、赤、青、緑、紫及び黄等の有彩色から選ばれる何れか2色又は3色相を有する単分散性に優れる球状着色樹脂粒子を、極めて簡便な製造方法で、しかも、歩留まりよく製造できることを特徴とする着色球状ポリマー粒子の製造方法及びその製造装置を提供することである。

また、本発明による他の目的は、このように製造される着色球状ポリマー粒子が、2

色相着色球状粒子であって、PLD等のディスプレイ装置におけるディスプレイ性の観点から、例えば、電界表示セル内で、又は磁界表示セル内での着色球状粒子の反転表示性に優れる帯電性又は帯磁性に優れる着色球状ポリマー粒子の製造方法及びその製造装置を提供することである。

5 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、従来から〇/W又はW/〇型の分散系において〇相又はW相の液滴をそれぞれW相又は〇相内に分散させると、それぞれその液滴が変形する際に生ずる界面張力がせん断力として働き、自発的に液滴が球状に形成されることに着目して、〇/W型の関係にある分散系で、重合性の樹脂中に青色染料を分散させた流動性の〇相を、所定のフロー(流れ)にあるW相に吐出させたところ、液滴がスムーズに球状になりながら重合して青色に着色された球状粒子に形成されることを見出して、本発明を完成させるに至った。

本発明によれば、着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあって、この1色相又は2色相以上の着色連続相が移送する第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル中に流れている流動媒体の球状粒子化相内に、この着色連続相を連続又は間欠的に順次吐出させると、この第2マイクロチャンネル中を流れながらO/W型又はW/O型の関係において、球状化され、重合硬化されて所定の粒径を有する着色球状樹脂粒子に形成させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法を提供する。

すなわち、本発明によれば、重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染顔料を分散させた〇相又はW相である1色相又は2色相以上の着色連続相を第1マイクロチャンネルに移送させる。次いで、この着色連続相を、第2マイクロチャンネル内に流れているW相又は〇相の球状粒子化相中に、連続又は間欠的に吐出させる。次いで、このように突出された着色物連続相の吐出物は、〇/W又はW/〇型の関係において、第2マイクロチャンネル内のW相又は〇相中を流されなが

10

15

20

ら順次球状の微粒液滴に変形され、同時又は時間差にその重合性樹脂成分が重合硬化されて着色球状ポリマー粒子に形成される。

そこで、本発明によれば、このようにして製造される着色球状粒子は、上述した着色 連続相が一色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径が1~400μm範囲にあ る球状ポリマー粒子として、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩 色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの単色の着色球状ポリマー粒子が形成さ れる。

また、本発明によれば、このようにして製造される着色球状粒子は、上述した着色連続相が二色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径が1~400μm範囲にある球状ポリマー粒子として、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの2色相である2着色球状ポリマー粒子が形成される。

更には、本発明によれば、このようにして製造される2着色球状粒子は、その着色連続相の二色相が分相されているので、予め帯電的又は帯磁的にそれぞれ2極性に調整させることができ、容易に、帯電的に又は帯磁的に2極性の2着色球状ポリマー粒子を形成させることができる。

また、本発明によれば、このような単分散性で単色又は2色に色分けられた着色球状ポリマー粒子は、着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W型又はW/O型の関係にあって、O相又はW相である着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルと、球状粒子化相のW相又はO相である流動媒体が流れている第2マイクロチャンネルとが設けられ、この第1マイクロチャンネルから着色連続相を、第2マイクロチャンネルの球状粒子化相に吐出させて、所定の粒径を有する着色球状ポリマー粒子を形成させるW相のマイクロチャンネルとO相のマイクロチャンネルを組合わせていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネルと図書のマイクロチャンネルを組合わせていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置を提供する。

10

すなわち、本発明による第1の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置は、第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合されている。また、この第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとは、この第1及び第2マイクロチャネルと同一平面上になるように設けられている。また、油性又は水性の着色連続相を移送させる筒状の第1マイクロチャンネルの液流出端口が、所定のフローF2(m1/h)で水性又は油性の球状粒子化相が流れる筒状の第2マイクロチャンネルに、球状粒子化相の流れ方向に向かって、鋭角、直角又は鈍角の何れかの交角(又は開き角)で接合されていることを特徴とする。

また、本発明による第2の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置は、油性又は水性の着色連続相が移送される筒状の第1マイクロチャンネルの液流出端口と、水性又は油性の球状粒子化相が流れる筒状の第2マイクロチャンネルの液流入端口とが、互いに同軸直線方向で連結されている。この第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合されている。また、この第3及び第4マイクロチャンネルとは、この第1及び第2マイクロチャネルと同一平面上になるように設けられている。更には、この第1及び第2マイクロチャンネルの両者が連結している部位近傍の同一面上の両側には、着色連続相の移送方向に向かって、互いに鋭角又は直角の何れかの交角(又は開き角)になるように設けられるサイド・マイクロチャネルから、水性又は油性の球状粒子化相が第2マイクロチャンネルに供給されることを特徴とする。

以上から、本発明によるマイクロチャネル式製造装置を用いて、本発明による製造方 法で色球状ポリマー粒子を製造させると、マイクロチャネルの流路幅が数百 µ m程度の 極細においては、そこを流れる流体は、粘性が支配的となるためレイノズル数がおおむね1000以下で層流状態になる傾向にある。従って、本発明における第1マイクロチャネル内に流体を流すと、ほぼ層流状態で移送される傾向にある。このチャネル内を移送させる本発明における着色物流体を、例えば、2色相に色分けさせた流体でも層流状態で、すなわち、2色が混ざらない連続相として容易に移送させることができる。このように第1マイクロチャネル内を移送させる着色連続相のO相又はW相を、W相又はO相として流れる第2マイクロチャネル内に、吐出させることで、後述する本願発明の実施例による事実からも明らかなように、明確に色分けされた2色又は3色の多色球状樹脂粒子が形成され、しかも、その平均粒子径の分布度が小さい着色球状ポリマー粒子として形成させることができる(図11を参照)。

図面の簡単な説明

10

図1は、着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明による第1のマイクロチャンネル 式製造装置例を示す概念図及び着色球状粒子の形成を表す図である。

15 図2は、着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明による第2のマイクロチャンネル 式製造装置例を示す概念図及び着色球状粒子の形成を表す図である。

図3は、着色連続相を形成させる一方式例を示す概念図である。

図4は、着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明によるマイクロチャネル式製造装置の代表例の概念斜視図を示す。

20 図5は、本発明による3色相の着色球状ポリマー粒子を製造させるマイクロチャンネル式製造装置の代表例の概念斜視図を示す。

図6は、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置による 量産例を示す概念斜視図及び平面図である。

図7は、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置による

他の量産例を示す概念平面図である。

図8は、本発明による着色球状ポリマー粒子を量産させる他のマイクロチャネル式製造装置を示す概念図である。

図9は、本発明による着色球状ポリマー粒子を量産させる他のマイクロチャネル式製 造装置を示す概念図である。

図10は、数値制御のシステム図を示す。

図11は、高速度ビデオカメラ撮影による本発明による2色着色球状ポリマー粒子の形成過程を示す。

- 1, 11~14 第1マイクロチャンネル
- 10 2、21~24 第2マイクロチャンネル
 - 3 第3マイクロチャンネル
 - 4 第4マイクロチャンネル
 - 5 a, 5 b サイド・マイクロチャンネル
 - 6 着色連続相
- 15 6 a . 6 b 単色着色連続相
 - 7 着色球状粒子化相
 - 10 着色連続相の吐出物
 - 12' 2色着色球状ポリマー粒子
 - 15a, 15b 単色着色連続相の供給口
- 20 30 着色球状粒子の回収槽
 - 40 単色着色連続相6 bの供給口
 - 55 第5マイクロチャンネル
 - 60 単色着色連続相6aの供給口
 - 70 球状粒子化相7の供給口

20

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明による着色球状粒子のマイクロチャネル製造方法、その着色球状粒子 及びそのマイクロチャネル式製造装置に係わる実施形態について更に説明する。

5 そこで、既に上述した如く、本発明による着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法は、2種の流体が混合・分散される系が互いにO/W又はW/O型の関係にあって、本発明においては、例えば、着色連続相を形成するO相を第1マイクロチャネルに通して、W相として所定のフローF2(m1/h)の流速で流れている第2マイクロチャネル内に、吐出させると、この球状粒子化相である第2マイクロチャネル内を流れながら着色球状ポリマー粒子に形成されることが特徴である。

また、本発明においては、重合性樹脂成分を含有する流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染質料を分散させてなるO相である着色連続相は、このチャネルのレイノズル数が1000以下であることから移送される流体は、層流状態で移送される傾向にある。特に本発明においては、この着色連続相を明確に異なる二色相を層流下に連続相として第1マイクロチャンネル内を移送されることが特徴である。

そこで、移送させる着色流動媒体の粘度、表面張力、密度、媒体の液性(極性基)等にもよるが、本発明においては、O相又はW相としての着色物連続相を、第1マイクロチャネル内をフローF1=0.01~10(m1/h)の流速で、好ましくは0.01~5(m1/h)の流速で適宜移送又は第2マイクロチャンネル内へ吐出させることができる。また、第2マイクロチャンネル内を所定のフローF2(m1/h)で流す球状粒子化相は、吐出される着色連続相が流れながら適宜球状化される範囲で、そのフローF2=1~100(m1/h)の流速で流すことができる。

本発明において、着色連続相の移送又は吐出フローF1と、球状粒子化相のフローF

10

15

20

2とには、後述する実施例に示す事実からも明らかなように、着色球状重合粒子の生成量、その平均粒子径及びその粒子単分散性等が係わっている。従って、両相を形成する例えば、流体粘度、密度、表面張力等の液性との係わりにおいて、好ましくは、F2/F1なるフロー比を適宜に特定させることができる。

また、第2マイクロチャネル内に吐出された着色連続相は、吐出・分散・移送中に球 状粒子化され、その吐出着色連続相中の重合性樹脂成分を適宜好適に重合硬化させなけ ればならない。本発明においては、球状化後の吐出着色連続相の球状形状は安定してい るので、この重合硬化は、必ずしもこの第2マイクロチャネル内を流れる間に、完全に 重合硬化されなくても、第2マイクロチャネル系外に設ける着色球状粒子の回収槽であ る別途容器内でのUV照射下及び/又は加熱下に適宜に重合硬化させることもできる。

そこで、本発明において、着色連続相が、2色に色相を分相させるに用いられる着色材として、無彩色の白および黒の2色、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄等から選ばれる何れかの2色の分相色相を挙げることができる。このような色相を形成させる染顔料としては、本発明で好適に使用される後述する重合性樹脂成分を含有する流動性分散媒体に不溶性又は均一に分散される限りにおいて特に限定することなく適宜選んで用いられる。本発明において、好ましくはモノマーより水に溶解し難い油溶性染料であれば適宜好適に使用される。その油溶性染料として、例えば、黒・・・0lesolol Fast Black, BONJET BLACK CW-1, Solvent Black 27Cr(3 価 5%含有, Pigment Black7/水、赤・・・VALIFAST RED 3306, Olesolol Fast RED BL, Solvent RED 8Cr(3 価) 5.8%含有、青・・・カヤセットブルー, Solvent Blue 35、黄色・・・VALIFAST YELLOW 4120, Oil Yellow 129, Solvent Yellow 16, Solvent Yellow 33, Disperse Yellow 54、レモン色・・・Piast Yellow 8005、緑・・・Oil Green 502, Opias Green 502, Solvent Green 3、マゼンダ・・・VALIFAST PINK 2310N, Plast RED D-54, Plast RED 8355, Plast RED 8360, Plast Vioiet 8850, Disperse Violet 28, Solvent RED 149, Solvent RED 49, Solvent RED 52, Solvent RED

20

218Cr (3 価) 4%含有、シアン・・・VALIFAST BLUE 2610, VALIFAST BLUE 2606, Oil BLUE 650, Plast BLUE 8580, Plast BLUE 8540, Oil BLUE 5511, Solvent Blue 70 Cu4%含有、 オレンジ・・・0il Orange 201, VALIFAST ORANGE 3210, Solvent Orange 70, カヤセッ トオレンジ G、ブラウン・・・VALIFAST BROWN 2402, Solvent Yellow 116, Kayaset Flavine FG 等を挙げることができる。また、例えば、ソルベントブルー、ソルベントレッド、ソ ルベントオレンジ、ソルベントグリーン、ルモゲンFオレンジー等が挙げられる。また、 例えば、クラリン系、ペリレン系、ジシアノピニル系、アゾ系、キノフタロン系、アミ ノピラゾール系,メチン系,ジシアノイミダゾール系,インドアニリン系,フタロシア ニン系等の筆記記録液に通常使用されている染料や、感熱記録紙や感温色材として用い られるロイコ染料や、また、例えば、ローダミンBステアレート (赤色 215 号), テトラ クロルテトラブロムフルオレセン (赤色 218号)、テトラブロムフルオレセン (赤色 223 号), スダン III (赤色 225 号), ジブロムフルオレセイン (橙色 201 号), ジョードフル オレセイン (橙色 206 号), フルオレセイン (黄色 201 号), キノリンエローSS (黄色 204 号), キニザリングリーン SS (緑色 202 号), アズリンパープル SS (紫色 201 号), 薬用: スカーレット (赤色 501 号), オイルレッド XO (赤色 505 号), オレンジ SS (橙色 403 号)、エローAB (黄色 404 号)、エローOB (黄色 405 号)、スダンブルーB (青色 403 号) 等の化粧品に使用されているタール系染料をも挙げることができる。

また、本発明においては、これらの染料の単独又は2種以上を混合させて使用され、また、必要に応じて各種の直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、反応性染料、蛍光染料及び蛍光増白剤や、更には(メタ)アクリル系モノマー(A)のモノマーへの分散が可能である。例えば、イエロー顔料としてパーマネントイエローDHG、リオノールイエロー1212B、シムラーファーストイエロー4400、ピグメントイエロー12、マゼンダ顔料としてピグメントレッド57:1、リオノールレッド6B-4290G、イルガライトルビン4BL、ファストゲンスーパーマゼンダRH、シアン顔料としてリオノール

10

15

ブルー7027、ファストゲンブルーBB、クロモフタルブルー4GNP、ブラック顔料としてカーボンブラック、ブラックパールズ 430、チタンホワイト、ベンガラ、群青等の各種の無機・有機顔料等も使用することができる。また、これらの染料及び顔料(又は染顔料)は、上述する水性又は油性の流動性の着色連続相を形成させる重合性樹脂成分(後述するモノマー)の種類及び着色連続相への分散性、得られる着色粒子の用途、すなわち、複写機、ファクシミリ及びレーザプリンター等の電子写真画像装置や、特に本発明による2色粒子を用いるPLDや他のカラー表示デバイス等における画像表示及び/または印字表示に係わる所望する色調等に応じて適宜選んで使用することができる。

これら着色剤としての染質料の添加量は、特に限定されるものではなく、また、その着色粒子の用途等によっても所望される色調が異なり、また、上述する着色連続相中での分散性等から、本発明においては、着色連続相中の重合硬化成分である全重合性樹脂成分100重量部当たり、0.1~10重量部で、好ましくは2~8重量部の範囲で適宜好適に添加することができる。

また、本発明において、好ましくは、この2色に分相させた着色連続相の重合性樹脂 成分を、互いに異なる正負に帯電する重合性樹脂成分で形成させることができる。得ら れる2色相を有する球状重合体粒子が、例えば、PLD等の電気泳動性表示セルにディ スプレ用着色球状粒子として用いるには、2色相が正負2極に帯電するような樹脂成分 を適宜選んで使用することができる。

そこで、このような観点から、本発明に用いる重合性樹脂成分(又は重合性モノマー) 20 として、下記に種々挙げる重合性モノマーの具体例として示すモノマー種から明らかな ように、本発明に用いる重合性モノマーの官能基又は置換基の種類によって、既に上述 する本発明における帯電性は、それぞれ(一)帯電性と(+)帯電性を示す傾向にある モノマー種を挙げることができる。従って、少なくとも2種以上の複数種のモノマーを 本発明における重合性樹脂成分として使用する場合には、その(+)及び(一)帯電性 を示す傾向を周知のうえで、好ましくは、同種帯電性の傾向にあるモノマー同士を複数 組合わせて適宜好適に使用することができる。

一方、少なくとも1種の官能基及び/又は置換基を分子内に有する重合性樹脂成分(又は重合性モノマー)において、その官能基又は置換基としては、例えば、カルボニル基、ビニル基、フェニル基、アミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、スルホン酸基、エポキシ基及びウレタン結合等を挙げることができる。本発明においては、このような重合性モノマーにおける官能基又は置換基を有するモノマー種の単独又は2種以上の複数種を組合わせて適宜好適に使用することができる。

そこで、(一) 帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、(メタ) アクリル 酸アリールエステル類としては;(メタ) アクリル酸フェニル,(メタ) アクリル酸ベン 10 ジル等が挙げられ、ハロゲン基としては;(メタ) アクリル酸ー2ークロロエチル等が挙 げられ、ニトリル基としては;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、 エポキシ基含有重合性化合物類としては:(メタ) アクリル酸グリシジル、マレイン酸の モノ及びジグリシジルエステル、フマル酸のモノ及びジグリシジルエステル、クロトン 酸のモノ及びジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノ及びジグリシジルエ 15 ステル,イタコン酸のモノ及びグシジルエステル,ブテントリカルボン酸のモノ及びジ グリシジルエステル,シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル,アリルコハク酸 のモノ及びグリシジルエステル等のジカルボン酸モノ及びアルキルグリシジルエステル. p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル等が挙げられ、ヒドロキシ基含 有重合性化合物類としては; (メタ) アクリル酸ー2ーヒドロキシエチル, (メタ) アク 20 リル酸ー2ーヒドロキシプロピル, (メタ) アクリル酸とポリプロピレングリコール又は ポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と(メタ)アクリル酸ー2-ヒ ドロキシエチルとの付加物等が挙げられ、フッ素ビニル単量体類としては:(メタ)アク リル酸トリフルオロジメチル, (メタ) アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル, (メ

10

15

20

タ) アクリル酸ー2ーパーフルオロメチルエチル, (メタ) アクリル酸ー2ーパーフルオロエチルー2ーパーフルオロブチルエチル, (メタ) アクリル酸ー2ーパーフルオロエチル, (メタ) アクリル酸パーフルオロメチル, (メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチルメチル等のフッ素置換(メタ) アクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、不飽和カルボン酸類としては; アクリル酸, メタアクリル酸, テトラヒドロフタル酸, イタコン酸, シトラコン酸, クロトン酸, マレイン酸, フマル酸, イソクロトン酸, ノルボルネンジカルボン酸, ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2ーエンー5, 6ージカルボン酸等が挙げられ、また、これらの誘導体としての無水マレイン酸, 無水イタコン酸, 無水シトラコン酸, テトラヒドロ無水フタル酸, ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー2ーエンー5, 6ージカルボン酸無水物, 酸ハライド等が挙げられ、有機ケイ素基含有(メタ) アクリル系単量体類としては; γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、(ポリ) アルキレングリコールのジアクリル酸エステル類としては;エチレングリコールのジアクリル酸エステル,ジエチレングリコールのジアクリル酸エステル,トリエチレングリコールのジアクリル酸エステル,トリエチレングリコールのジアクリル酸エステル,ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル,ジプロピレングリコールのジアクリル酸エステル,トリプロピレングリコールのジアクリル酸エステル等が挙げられ、また、(ポリ) アルキレングリコールのジメタクリル酸エステル類としては;エチレングリコールのジメタクリル酸エステル,ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル,ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル,プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル,プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル,トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル,トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル,トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル,トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル,トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル,トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。

また、スチレン系モノマーとしては、例えば、アルキルスチレンとしては;スチレン, メチルスチレン, ジメチルスチレン, トリメチルスチレン, エチルスチレン, ジエチル

15

20

スチレン,トリエチルスチレン,プロピルスチレン,ブチルスチレン,ヘキシルスチレン,ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン等が挙げられ、ハロゲン化スチレンとしては;フロロスチレン,クロルスチレン,ブロモスチレン,ジブロモスチレン,クロルメチルスチレン等が挙げられ、その他、ニトロスチレン,アセチルスチレン,メトキシスチレン, α ーメチルスチレン,ビニルトルエン,pースチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

さらに、官能基を有さない (メタ) アクリル系モノマーとしては; (メタ) アクリル酸メチル, (メタ) アクリル酸エチル, (メタ) アクリル酸プチル, (メタ) アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル等の (メタ) アクリル酸シクロアルキル、アクリル酸イソボルニル等の (メタ) アクリル酸と 2環式アルコールとのエステル等が挙げられ、更には、ビニル基を有するモノマーとしては、例えば、フッ素含有ビニルモノマーとしては; パーフロオロエチレン, パーフロオロプロピレン, フッ化ビニリデン等が挙げられ、ケイ素含有ビニル系モノマーとしては; ビニルトリメトキシシラン, ビニルトリエトキシシラン等が挙げられ、ビニルエステル類としては; 酢酸ビニル, プロピオン酸ビニル, nー酪酸ビニル, イソ酪酸ビニル, ピバリン酸ビニル, カプロン酸ビニル, パーサティック酸ビニル, ラウリル酸ビニル, ステアリン酸ビニル, 安息香酸ビニル, pーtープチル安息香酸ビニル, サリチル酸ビニル、等が挙げられ、その他としては; 塩化ビニリデン, クロロヘキサンカルボン酸ビニル, βーメタクロリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート等が挙げられる。

一方、(+) 帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、アミド基含有ビニル 単量体類としては;メタクリルアミド、Nーメチロールメタクリルアミド、Nーメトキ シエチルメタクリルアミド、Nーブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられ、アミ ノ基含有エチレン性不飽和化合物類としては;(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ) アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリ ル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロへキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、Nービニルジエチルアミン、Nーアセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、Nーメチルアクリルアミン、N、Nージメチルアクリルアミン、N、Nージメチルアクリルアミド、N、Nージメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、Nーメチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、pーアミノスチレン等のアミノスチレン類、Nーメチロール(メタ)アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、6ーアミノへキシルコハク酸イミド、2ーアミノエチルコハク酸イミド等が挙げられる。

10 また、例えば、(メタ) アクリル酸アミノエチル、(メタ) アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、Nービニルジエチルアミン、Nーアセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、Nーメチルアクリルアミン、N、Nージメチルアクリルアミド、N、Nージメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、Nーメチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、Nーアミノスチレン等のアミノスチレン類、6ーアミノヘキシルコハク酸イミド、2ーアミノエチルコハク酸イミド等のアミノ基合有エチレン性不飽和結合を有するモノマーが適宜好適に使用することができる。

本発明において、既に上述した第2マイクロチャネルに着色連続相として突出された 後の重合性樹脂成分の重合時におけるこのような重合性モノマーを他の共重合モノマー に組合わせて使用する場合には、着色樹脂微粒子に託される所望する帯電性(又は電気・ 泳動性)にもよるが、重量基準で表して、前記帯電性モノマーが、好ましくは全モノマ

15

20

一中1~100%の範囲で、更に好ましくは5~100%で、特に好ましくは10~100%の範囲にある重合性モノマーとの共重合体粒子であれば適宜好適に使用されて、 所望する帯電性、電気泳動性を発揮する帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

また、このような本発明による帯電性着色樹脂微粒子が、例えば、電子写真画像装置の電界系で用いられ所望する帯電性の静電着色トナーとして、また、PLD等に用いられて所望する帯電性、電気泳動性を発揮させるためには、その粒子形状も重要であって、既に上述する如く、本発明による製造方法によって得られる着色粒子は、球状で単分散性に優れていることから、粒子表面により均質に帯電させられる略球状の着色球状樹脂粒子である。また、その平均粒子径が体積基準で表して1.0~400μmの範囲で、

好ましくは、1.0~200μmで、更に好ましくは1.0~50μmの範囲に適宜調製することができる。また、その平均粒子径のバラツキが著しく低い均斉な粒子を適宜調製される。本発明においては、その均斉度をCv値で表して、20%以下、好ましくは、5%以下、更に好ましくは3%以下の単分散粒子である帯電性、電気泳動性に優れる帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

また、このような均斉度の高い本発明による帯電性着色樹脂微粒子の帯電性、又は帯電性で、電気泳動性の傾向を示すその表面帯電量 $C(\mu C/g)$ は、既に上述した重合性モノマー種及びその組合わせによって、例えば、ブローオフ法による|C|で表される数値が、好ましくは $0.1 \le |C| \le 500$ の範囲に、更に好ましくは、 $0.5 \le |C| \le 200$ の範囲に、特に好ましくは $1 \le |C| \le 100$ の範囲にある帯電性着色樹脂微粒子として適宜提供することができる。

また、本発明においては、2色相に分相させた着色連続相を、互いに異なる正負に帯磁させることができる。従来から、通常使用されている磁性体粉を分散させた重合性樹脂成分を用いることで、2色相を有する球状重合体粒子を正負2極に帯磁する単分散性着色球状粒子を提供することができる。

また、本発明において、着色連続相を形成させるに際して、他の添加成分として例えば、重合開始剤が挙げられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリウム等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。また、着色・重合時に好ましく用いられる重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤としては、2、2´ーアゾビス(2ーメチルプロポピオニトリル)、2、2´ーアゾビス(2ーメチルプチロルニトリル)、2、2´ーアゾビス(2ーメチルプロピオニトリル)、2、2´ーアゾビス(2ージクロプロピルプロピオニトリル)、1、1´ーアゾビス(シクロヘキサンー1ーカルボニトリル)、ジメチルー2、2´ーアゾビス(2ーメチルプロピオネート)等が挙げられる。そこで、これらの重合開始剤は、通常、重合性モノマー100重量部当たり、0.01~5重量部で、好ましくは、0.5~2重量部であれば好適である。

 エステル、チオキサンソン類等を挙げることができ、必要に応じてUV増感剤として、 nーブチルアミン、トリエチルアミン、トリーnーブチルホスフィン等の添加すること ができる。

また、本発明において、適宜加熱下に重合硬化させられ、熱分解型の重合開始剤も使 用することができ、例えば、有機パーオキサイド類、有機ハイドロパーオキサイド類、 有機パーオキシケタール類及びアゾ化合物類等が挙げられる。 有機パーオキサイド類: 例えば、ジクミルパーオキサイド、ジーtertーブチルパーオキサイド、tertー ブチルクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサ イド、ジアセチルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ジイソノナイルパー オキサイド、2ーメチルペンタノイルパーオキサイド、また有機ハイドロパーオキサイ 10 ド類: 例えば、tertーブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサ イド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジハイドロパーオキシヘキサン、p-メタンハイド ロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、また有機パーオ キシケタール類: 例えば、1、1ービス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3, 5ートリメチルシクロヘキサン、1、1ービス(tertーヘキシルパーオキシ)シク ロヘキサン、1、1ービス(tertーブチルパーオキシ)3,3,5ートリメチルシ クロヘキサン、またアゾ化合物類 : 例えば、2, 2´ーアゾビスイソブチロニトリル, 2. 2 - アゾビスー2. 4 - ジメチルバレロニトリル, 2, 2 - アゾビスシクロへ キシルニトリル、1、1´ーアゾビス(シクロヘキサンー1ーカルボニトリル),2ーフ ェニルアゾー4ーメトキシー2, 4ージメチルバレロニトリル, ジメチルー2, 2´ー 20 アゾビスイソブチレート等が挙げられる。これらの重合開始剤は単独でも使用されるが、 通常、二種以上を組合わせて使用することができる。

また、本発明において、着色連続相を形成させるに、必ずしも架橋構造を形成させる 成分を必要としないが、必要に応じて架橋構造を導入させるため、例えば、2官能性以

20

上の多官能性モノマーを適宜好適に使用することができる。その多官能性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート,トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート,ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート,ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート,ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート,ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート,ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート,トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート,ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート,1,1,1ートリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート,1,1,1ートリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート,1,1,1ートリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート,1,1,1ートリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート,1,1,1ートリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート,1,1,1ートリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート,Nーメチロールアクリルアマイド等を挙げることができる。また、このような多官能性モノマーは、既に上述した重合性モノマー100重量部に対して、通常、0.5~50重量部、好ましくは、1~15重量部で適宜好適に使用することができる。

また、本発明におけるO相の着色連続相には、必要に応じてそれ自体公知のその他の 添加剤 (配合剤) である、例えば、熱安定剤、導電剤、分散剤、防腐剤、表面張力調整 剤、消泡剤、防錆剤、酸化防止剤、近赤外吸収剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、蛍光増白剤 等をそれ自体公知の処方によって添加・分散させることができる。

以上から、本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の概念図を表す図1~図5を参照して、本発明による着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びその製造に用いる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の実施形態について以下に説明をする。本発明による着色球状ポリマー粒子は、既に上述した、例えば、図1に示す本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置及び図2、図4に示す本発明による第2のマイクロチャンネル式製造装置を用いて適宜好適に製造される。その製造工程は、第1マイクロチャンネルに移送される重合性樹脂成分を含有する油性(O相)又は水性(W相)の流動性媒体に不溶性の着色染顔料を分散させた1色相又は2色相以上の着色連続相を、第2マイクロチャンネル内を流れている水性(W相)又は油性(O相)の球状粒子化相

15

20

中に、連続又は間欠的に吐出させる。このように吐出された着色連続相は、互いに〇/W又はW/〇型の関係において、球状粒子化相を流されながら単分散の着色球状ポリマー粒子に形成される。

そこで、本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置においては、図1(a)及び(b)に示すように、第1マイクロチャネル1の液流出端口が、第2マイクロチャンネル2と球状粒子化相の流れ方向に対して、交角 $\theta \le 90^\circ$ 又は $90^\circ < \theta \le 160^\circ$ の鈍角で接合(又は連結)させることができる。図1(a)には、この接合する交角 $\theta = 90^\circ$ である実施例が図示されている。また、図1(b)には、この接合する交角 $\theta = 90^\circ$ である実施例が図示されている。また、図1(b)には、この接合する 交角 $\theta = 90^\circ$ の鋭角で接合する実施例が図示されている。これらの両実施例 から明らかなように、何れの第1マイクロチャネル1内を二色相 $\theta = 160^\circ$ の着色 連続相 $\theta = 160^\circ$ が形定のフローで流れている筒状の第2マイクロチャンネル2内に吐出される。この流れの中で吐出物の着色連続相 $\theta = 160^\circ$ の第2マイクロチャンネル2内に吐出される。この流れの中で吐出物の着色連続相 $\theta = 160^\circ$ の第2マイクロチャンネル2内に吐出される。本発明の実施例においては、この接合させる交角 $\theta = 160^\circ$ の範囲で適宜選んで連結させることができる。また、図示されていないが、この交角 $\theta = 160^\circ$ の鈍角で接合させて適宜好適に実施することもできる。

第2のマイクロチャネル式製造装置においては、図2に図示すように、第1マイクロチャネル1の液流出端口と、所定のフローF (ml/h) で球状粒子化相7が流れている筒状の第2マイクロチャンネル2の液流入端口とが、互いに同軸直線方向に接合されている。この連結部位近傍の同一面上の両側に、第1マイクロチャンネル内の着色連続相6の移送方向に向かって両サイド・マイクロチャネル5 a と 5 b とが、それぞれ交角の3及び 04=45±5~40°の範囲で第2マイクロチャンネル2に接合されている。図2から明らかなように、第1マイクロチャネル1に移送される二色相 [6 a / 6 b] の着色連続相6が、この接合部位(又は連結部位)において、両サイド・マイクロ

15

20

チャネル5 a と 5 b から供給される球状粒子化相7によって、第1マイクロチャネル1 の先端口(液流出端口)における着色連続相6の吐出物10として両側から供給される 球状粒子化相7によって、もぎ取られるように第2マイクロチャンネル2内に吐出され、着色連続相6の球状化物12が形成されている。本発明においては、この交角 θ 3及び θ 4は、好ましく、 θ 3= θ 4の関係にあって、この交角 θ 3及び θ 4=45±5~40°の範囲の鋭角として適宜好適に実施することができる。また、図示されてはいないが、この交角 θ 3及び θ 4を直角又は90°以上の鈍角として適宜好適に実施させることもできる。

また、本発明においては、既に上述した第1及び第2のマイクロチャンネル式製造装置において、第1マイクロチャンネル1内に二色相 [6 a / 6 b] なる着色連続相6を移送させるために、第1マイクロチャンネルの液流入端口に、例えば、図3 (a) に図示する方式で二色相 [6 a / 6 b] を供給させる。図3 (a) に図示するように、第1マイクロチャンネル1の液流入端口に、第3マイクロチャンネル3と第4マイクロチャンネル4とをV字型を形成するように接合させる。この第3及び第4マイクロチャンネルから異なる色相の6 a 及び6 b を第1マイクロチャンネル1へ供給させて第1マイクロチャンネル1内に二色相 [6 a / 6 b] の着色連続相6を形成させる。この図3 (a) に図示する方式においては、V字型を形成する第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4は、好ましくは、第1マイクロチャンネル1と同一平面上になるように設けることが好適である。また、この接合部位におけるV字型を形成する交角 θ 5 = 9 0 ± 8 0°、好ましくは交角 θ 5 = θ 0 ± 6 0° の範囲で適宜好適に実施することができる。

また、本発明において、必要に応じて、図3 (b) に図示するような方式で、着色連続相供給用のマイクロチャンネル3及び4を設けることができる。図3 (b) に図示する方式では、例えば、色相6 bが移送されている第1マイクロチャネル1の途中部位に

また、本発明においては、上述した第1マイクロチャンネル〜第5マイクロチャンネル及びサイド・マイクロチャンネルの垂直切断口の形状として、例えば、円形、楕円形及び四角形(正方形、矩形、台形)等を挙げることができる。また、このような形状のマイクロチャンネルを、例えば、ガラス板、プラスチック板等の素材に形成させる微細加工の観点から、好ましくは、垂直切断口の形状が四角形(正方形、矩形)であるマイクロチャンネルを適宜好適に選ぶことができる。そこで、本発明においては、例えば、これらのマイクロチャンネル切断口の矩形(又は長方形)において、その切断口の長辺が0.5~500μmの範囲で適宜選ぶことがきるが、好ましくは、それぞれの下限値は1μm以上であることが好適である。

以上から、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置の代表的な一例を、概念斜視図として図4に図示した。図4において、第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4に、それぞれ異なる単色着色連続相6a及び6bを供給させ、第1マイクロチャネル1内に2色相の着色連続相6を形成・移送させる。次いで、この着色連続相[6a/6b]は、この第1マイクロチャンネル1の端部の両側に設けられているサイド・マイクロチャンネル5a及び5bから第2マイクロチャンネル2に向けて供給される球状粒子化相7の流れの中に順次吐出される。

また、図5には、第1マイクロチャンネル1内に移送させる着色連続相6が、3色相である本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置の代表例が、その概念斜視図として図示されている。図5において、第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4に、それぞれ異なる単色着色連続相6a及び6bを供給させ

る。また、第5マイクロチャンネル55から、更に異なる単色着色連続相6cを供給させることで、第1マイクロチャンネル1内には、3色相の着色連続相6を形成・移送させられる。次いで、この着色連続相6[6a/6b/6c]は、この第1マイクロチャンネル1の液流出端口の両側に設けられているサイド・マイクロチャンネル5a及び5bから第2マイクロチャンル2に向けて供給される球状粒子化相7の流れの中に順次吐出されて、3色相の着色球状粒子が形成される。

また、図6~9には、既に上述した本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置に係わって、着色球状ポリマー粒子を量産させるマイクロチャンネル式製造装置の代表例が、その概念斜視図及び平面図として図示されている。

図6 (a) 及び (b) によれば、同一平面上において、第1マイクロチャンネル1の 10 4個のチャンネル(11~14)のそれぞれが、同軸直線方向に第2マイクロチャンネ ル2の4個のチャンネル(21~24)とが接合されている。 この一方端である第2マ イクロチャンネル2の液流出端口が、着色球状粒子の回収槽30の側面に開口するよう に設けられている。また、この開口部位は、回収槽30の中心軸方向に向かって、好ま しくは、同一平面上の等間隔状に設ける複数個の着色球状粒子の吐出口となる。また、 図6 (a) 及び(b) から明らかなように、複数個の第1マイクロチャンネル1の一方 端である液流入端口には、異なる2色の着色連続相の6 a及び6 bを供給する第3マイ クロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4が設けられている。 また、第1マイク ロチャンネル1と第2マイクロチャンネル2の接合部位の両側から球状粒子化相7を供 給させるサイド・マイクロチャンネル5 a 及び5 b が設けられている。そこで、図6に 20 は、回収槽30への着色球状粒子の吐出口が4個の量産型マイクロチャンネル式製造装 **層が図示されているが、本発明においては、吐出口を、 3~1 2個を設ける量産型マイ** クロチャンネル式製造装置を適宜好適に提供することができる。例えば、図7(a)及 び(b)には、吐出口が12個を設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置の一例が

図示されている。

また、本発明において、図8に図示するような量産型マイクロチャンネル式製造装置を提供することができる。図8から明らかなように、同一平面上に、コンパクトに第1マイクロチャンネル1の両側に密着するように設ける第2マイクロチャンネル2との組合わせの複数組を並列させて設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置である。また、本発明においては、図9(a)、(b)及び(c)に概念図として示す装置システムを提供することができる。図9から明らかなように、第1マイクロチャンネルから吐出させた着色連続相を球状化させる球状粒子化相である第2マイクロチャンネルの複数個を横方向に横列させるか[図9(a)及び(b)を参照]、又は縦方向に多段に積層させた[図9(c)を参照] それぞれの各第2マイクロチャンネルに、それぞれ共通するように第1マイクロチャネルを設けることにより着色球状ポリマー粒子を量産することができる。また、量産をするに際しては、この本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置に、特に粒子径及び粒子形成数の制御等を、通常の数値制御システム(図10を参照)を組み入れて適宜実施させることができる。

15 以下に、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例にいささか も限定されるものではない。

(実施例1)

10

20

重合性単量体として、プチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製MAー100)1重量部をサンドミルを用いて分散させ、ラジカル重合開始剤として過酸化ラウロイル0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液Aとした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール(クラレ製; PVA235)1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、図1 (a) のようなT字に交差するマイクロチャンネル装置を

用いたが第1マイクロチャンネルは、縦0.1mm、横0.1mmで正方形の断面を持った流路で、第2マイクロチャンネルは、縦0.1mm、横0.2mmで長方形の断面を持った流路である。

次に、図1 (a) のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.1 (ml/hr) で第2マイクロチャンネルを50 (ml/hr) で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1 mmのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブに流しながら、90 C温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は 40μ mで、CV値は12%であった。

10 (実施例2)

15

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製;MA-100)0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、インボルニルアクリレート100重量部および、トリメ チロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト(石原産 業製 R-550) 0.3重量部をサンドミルを用いて分散させ、UV重合開始剤とし てベンゾフェノン0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶 20 解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3 (a) の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1 (a) のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を2 ($m1/h_T$) で第2マイクロチャンネルを10 ($m1/h_T$) で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmの

ガラスチューブに流しながら、100Wの高圧水銀灯を用いて100mW/cm2で160秒間紫外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により 黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は160 μmで、CV値は5%であった。

5 (実施例3)

10

20

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製;MA-100)1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、ブチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト(石原産業製;R-550)1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

15 次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶 解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図4の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、3本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネルから、A溶液を(1m1/hr)で、その両側の第3および第4マイクロチャンネルを30(m1/hr)で流れる流動媒体B中に吐出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は100μmで、CV値は2%であった。

(実施例4 (部分重合、UV))

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部にベンゾフェノン0.2重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン0.5部を添加し、ブラックライトにて20秒間紫外線を照射し、ポリマー分45%、粘度100cpの部分重合物を得た。このものに着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製; MA-230)

0. 3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0. 5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、イソボルニルアクリレート100重量部にベンゾフェノン0.2重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン0.5部を添加し、ブラックライトにて20秒間紫外線を照射し、ポリマー分45%、粘度130cpの部分重合物を得た。このものに着色剤としてチタンホワイト(石原産業製;R-820)0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶 解させたものを水性の流動媒体Bとした。

15 使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(a)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.1(m1/hr)で第2マイクロチャンネルを100m1/hrで流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのガラスチューブに流しながら、100Wの高圧水銀灯を用いて100mW/cm2で2020制度外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は20 μmで、CV値は5%であった。

(実施例5)

10

重合性単量体1として、トリロキシエチルアクリレート100重量部および、トリメ

チロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製; MA-100)1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、パーフロロアルキル(共栄社製; FA-108)100 重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてP TFEパウダー5重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。 次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

10 使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(b)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図-2のような4本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.5(m1/hr)で、その両側の第3及び第4マイクロチャンネルを10(m1/hr)で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は200μmで、CV値は3%であった。

(実施例6)

20

重合性単量体1として、エチレンジアミンの100重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製; MA-100)2重量部をサンドミルを用いて分散し、重合促進剤としてジブチル錫ラウレート0.1部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

同様に次に重合性単量体2として、エチレンジアミンの100量部に、着色剤として チタンホワイト(石原産業製; R-820)2重量部をサンドミルを用いて分散させ、 重合促進剤としてジブチル錫ラウレート0.1部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液 A-2とした。

5

10

15

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部、および、ヘキサメチレンジアミンを溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3 (a) の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1 (a) のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を5 (m1/hr) で第2マイクロチャンネルを100 (m1/hr) で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、攪拌機付の小型ガラス容器に入れ、水浴を使って80℃で30分硬化させた。以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は $100\mu m$ で、C V値は20%であった。

(実施例7)

チャンネル、サイド・マイクロチャンネル等の流路幅115μm、流路深さ37.5μmである)を用いて、白黒2色相の着色球状粒子を量産させた。着色連続相の2.色相は、それぞれ、イソボニルアクリレートのモノマー媒体中に、それぞれ酸化チタン(R-820)20%分散及びカーボンブラック10%分散させた単色着色連続相を用いて、2色着色連続相を形成させ、それぞれ着色連続相を0.05(ml/hr)、球状粒子化相を1(ml/hr)で供給させて、4個の吐出口から回収槽に連続させて平均粒子径80μmの白黒2色相の着色球状粒子を量産させることができた。

図6に図示する量産型マイクロチャンネル式製造装置(なお、第1及び第2マイクロ

20

産業上の利用可能性

以上から、O/W又はW/O型の関係にある着色連続相と球状粒子化相とを、複数個のマイクロチャンネルを組合わせてなる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置を用いることで、平均粒子径が1~400μmの範囲にあって、しかも、単分散性に優れ

る1色相又は2色相又は3色相の着色球状樹脂粒子を提供することができる。

また、本発明によれば、容易に量産性を発揮するマイクロチャンネル式製造装置を提供できるので、複写機、ファクシミリ及びレーザプリンター等の電子写真画像装置や、特に2着色球状粒子として用いれば、PLDや他のカラー表示デバイス等における画像表示及び/又は印字表示に係わる所望する色調の球状カラー粒子を提供することができる。

請求の範囲

1. 着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W型又はW/O型の関係にあって、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネルに流れる流動媒体の前記球状粒子化相内に1色又は2色以上の前記着色連続相を順次叶出させて形成させる着色球状ポリマー粒子の製造方法において、

重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色 染顔料を含有する前記着色連続相を、前記第1マイクロチャンネルに移送させ、

次いで、前記着色連続相を、前記第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の 10 前記球状粒子化相中に、連続又は間欠的に順次吐出させ、

次いで、前記球状粒子化相中に吐出される吐出物が、球状粒子化相中で順次球状化されながら前記重合性樹脂成分を重合硬化させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

- 2. 前記重合性樹脂成分の重合硬化を、UV照射下及び/又は加熱下に行う ことを特徴とする請求項1に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方 法。
- 3. 前記第1マイクロチャンネル内には、異なる2色又は3色の染顔料が分20 相する前記着色連続相を形成させ、次いで前記球状粒子化相中に吐出させ、順次2色又は3色相を有する着色球状重合粒子にすることを特徴とする請求項1又は2に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。
 - 4. 前記着色連続相を、無彩色の白、黒又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄

から選ばれる何れかの2色又は3色に分相させることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

- 5. 2色に分相させる前記着色連続相の前記重合性樹脂成分を、互いに異な 5 る正負に帯電する重合性モノマーで形成させ、得られる2色相を有する前記球状重合体 粒子を正極及び/又は負極の帯電性にすることを特徴とする請求項1~4の何れかに記 載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。
- 6. 2色に分相させる前記着色連続相を、互いに異なる正負に帯磁する磁性 10 体粉を分散させた前記重合性樹脂成分で形成させ、得られる2色相を有する前記球状重 合体粒子を正極及び/又は負極の帯磁性にすることを特徴とする請求項1~5の何れか に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。
- 7. 体積基準で表される平均粒子径が1~400μmの範囲にあって、且つ 5 前記平均粒子径の分布度が、相対標準偏差値で表して5%以下になるように球状粒子化 させることを特徴とする請求項1~6の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイク ロチャンネル製造方法。
- 8. 重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に 不溶性の着色染顔料を含有する着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあって、前記着色化連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に吐出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャネル式製造装置において、

前記第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合され、且つ前記第3と第4マイクロチャンネルとは、前記第1マイクロチャネルと第2マイクロチャネルと同一平面上になるように設けられ、

且つ前記着色連続相を移送させる筒状の前記第1マイクロチャンネルの液流出端口側が、前記球状粒子化相が流れる筒状の前記第2マイクロチャンネルに、前記球状粒子化相の流れ方向に向かって鋭角、直角及び鈍角の何れかの交角で接合されていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

10

15

5

9. 重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染質料を含有する着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあって、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に吐出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャネル式、製造装置において、

前記着色連続相を移送させる筒状の前記第1マイクロチャンネルの液流出端口と、前 記球状粒子化相が流れる筒状の前記第2マイクロチャンネルの液流入端口とが、互いに 同軸直線方向に接合され、

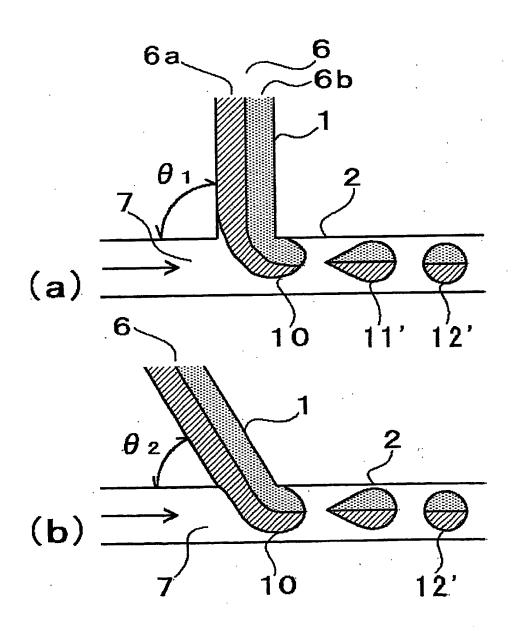
20 前記第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合され、且つ前記第3と第4マイクロチャンネルとは、前記第1マイクロチャネルと第2マイクロチャネルと同一平面上になるように設けられ、

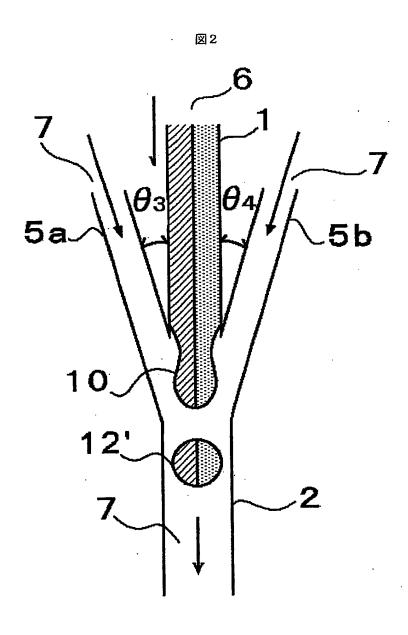
且つ前記接合部位近傍の同一平面上の両側に、前記第1マイクロチャンネル内の前記 着色連続相の移送方向に向かって互いに鋭角又は直角の何れかの交角になるように前記 球状粒子化相の供給用又は供給・循環用のサイド・マイクロチャンネルが設けられてい ることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置。

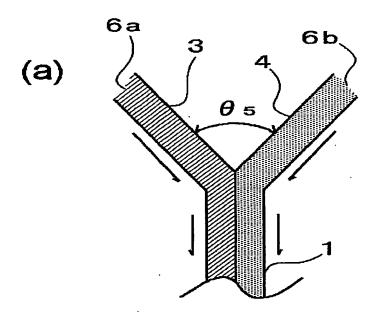
5

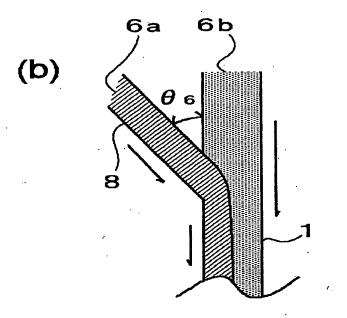
10

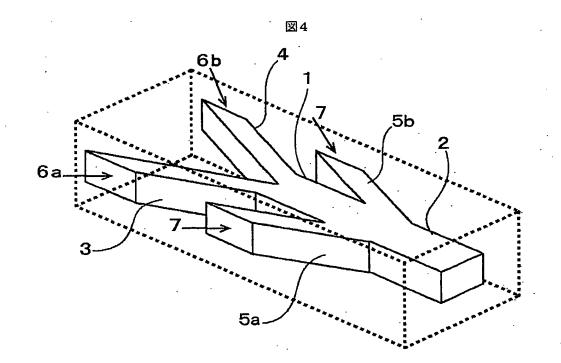
- 10. 前記第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる前記第3マイクロチャンネルと前記第4マイクロチャンネルとが両側から接合されている接合部位に、更に異なる1色相の着色連続相を形成させる第5マイクロチャンネルが前記第一マイクロチャンネルの液流入端口に接合されていることを特徴とする請求項8又は9に記載する着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置。
- 11. 前記第1マイクロチャンネルに同軸直線方向に連結する前記第2マイクロチャンネルの液流出端口が、球状粒子の回収槽の中心軸方向に向かって、同一平面の等間隔状に複数個の吐出口として前記回収槽の側面に設けられていることを特徴とする請求項8~10の何れかに記載する着色球状ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置。
- 12. 請求項8~11の何れかに記載する製造装置を用いて、粒子径測定装 20 置及び前記第1マイクロチャンネル及び前記第2マイクロチャネルの流量を制御する機 構を備え、粒子径を一定に形成させる制御システムを設けることを特徴とする着色球状 ポリマー粒子のマイクロチャネル式製造装置。













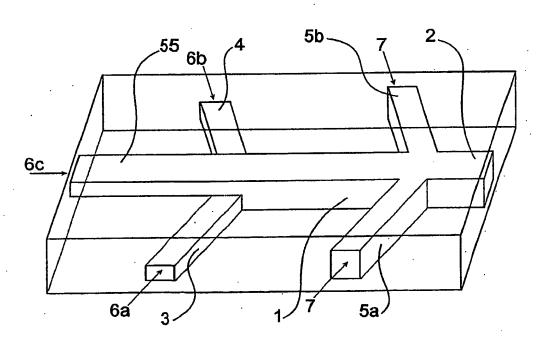
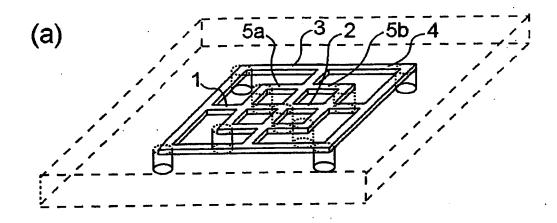
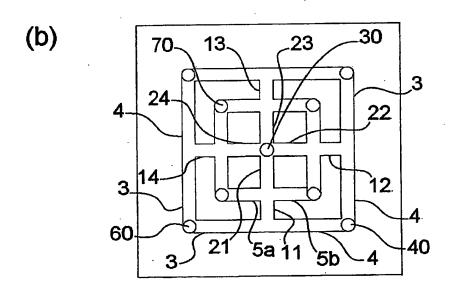
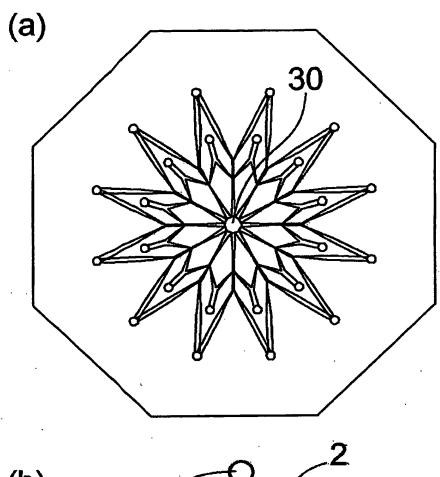
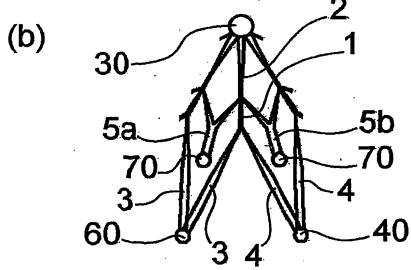


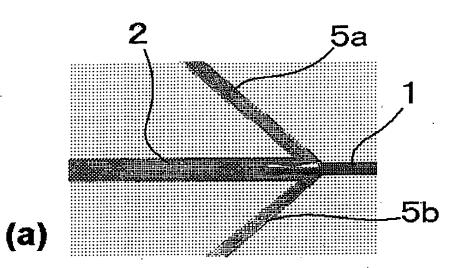
図6











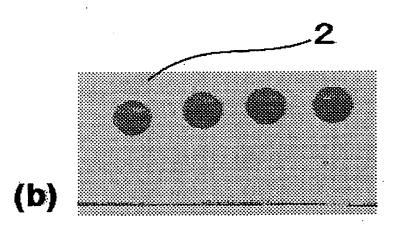
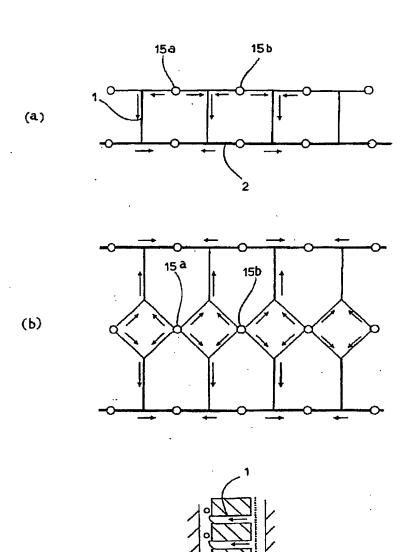


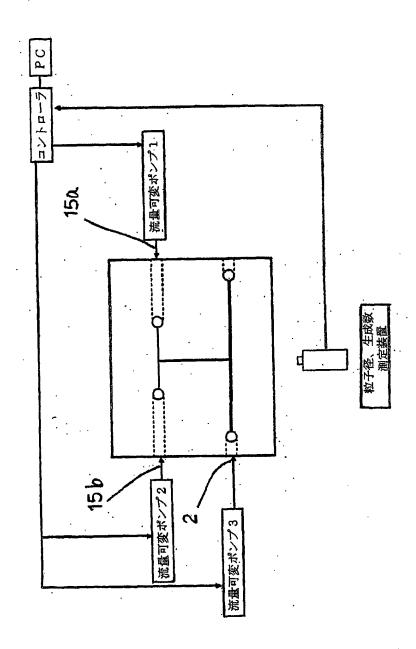
図9



15a ,15b

(c)

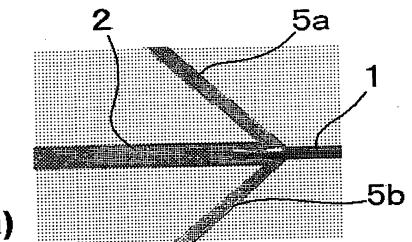
10/11



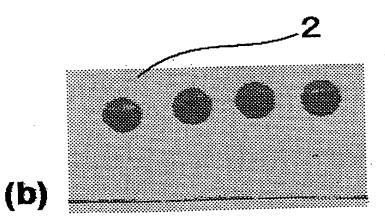
区 区

PCT/JP2003/015592

図 11







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15592

	į.	101/0103/13032		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.C1 ⁷ C08F2/32, 2/44				
According to International Patent Classification (IPC) or to both n	ational classification and IP	c		
B. FIELDS SEARCHED	-			
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.C1 ⁷ C08F2/00-2/60				
Documentation searched other than minimum documentation to th	4			
Electronic data base consulted during the international search (nam WPI/L	ne of data base and, where p	racticable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category* Citation of document, with indication, where a	opropriate, of the relevant p	Relevant to claim No.		
Ltd.), 14 October, 2003 (14.10.03),	Ltd.), 14 October, 2003 (14.10.03), Claims; Par. Nos. [0023], [0058]			
Corp.),	Corp.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims			
P,A WO 03/37501 A (BASF COATINGS 08 May, 2003 (08.05.03), Claims © DE 10154045 A	3 AG.),	1-12		
X Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family a	nnex.		
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention adocument of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such document family document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search report O9 March, 2004 (09.03.04)				
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer			
Japanese Patent Office Facsimile No.	Telephoпe No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15592

			. 03/ 103/2
C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	ant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/07506 A (UNIV ILLINOIS FOUND), 01 February, 2001 (01.02.01), Claims & JP 2003-505260 A & EP 1214630 A & US 6488872 B	-	1-12
A	JP 2002-539150 A (CAPSULIS), 19 November, 2002 (19.11.02), Claims & WO 00/54749 A & FR 2790975 A & EP 1162950 A		1-12
A	WO 00/68300 A (MERCK PATENT GMBH.), 16 November, 2000 (16.11.00), Claims & JP 2002-544309 A & EP 1177243 B & US 6492471 B & DE 50001620 T2		1-12
A	JP 2001-181309 A (Mikuni Seisakusho Co., Fisheries), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims (Family: none)	Ltd.and	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))			
Int. C1	C08F2/32, 2/44	·		
B. 調査を1	テった分野			
	及小限資料(国際特許分類(IPC))			
Int. C1 ⁷	C08F2/00-2/60			
最小限資料以外	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの			
,				
国際調査で使用	目した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)		
WP I/	/L			
	5と認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	・まけ その関連する筋所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
PX	JP 2003-290647 A(東洋インキ製造株		1, 2, 7	
•	特許請求の範囲, [0023] 及び[0058] (ご		, , ,	
TO A			1_10	
EA	JP 2004-59802 A(科学技術振興事業団)2004.02.26 特許請求の範囲(ファミリーなし)		1-12	
	141111111111111111111111111111111111111			
PA	WO 03/37501 A (BASF COATINGS AG) 2003.05.08		1–12	
	特許請求の範囲&DE 10154045 A			
•				
C 欄の続きにも文献が列挙されている。				
* 引用文献の		の日の後に公表された文献	とかをか読みを、ア	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論				
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明			当該文献のみで怒田	
「L」優先権	上張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考え	えられるもの	
	(は他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、≧ 上の文献との、当業者にとって		
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献よって進歩性がないと考えられるもの				
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完	てした日 26.02.2004	国際調査報告の発送日 09.3.	2004	
		特許庁審査官(権限のある職員) 吉澤 英一	4J 9543	
¥	取便番号100-8915 取子代田区館が関三丁目4番3号		内線 3455	
	東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3455			

C (続き). 引用文献の					
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号			
A	WO 01/07506 A(UNIV ILLINOIS FOUND)2001.02.01 特許請求の範囲&JP 2003-505260 A&EP 1214630A&US 6488872 B	1-12			
A	JP 2002-539150 A(カプシュリース)2002.11.19 特許請求の範囲&WO 00/54749 A&FR 2790975 A&EP 1162950 A	1-12			
A	WO 00/68300 A(MERCK PATENT GMBH)2000.11.16 特許請求の範囲&JP 2002-544309 A&EP 1177243 B&US 6492471 B&DE 50001620 T2	1-12			
A	JP 2001-181309 A(農林水産省食品総合研究所長)2001.07.03 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12			
	·	;			
·					
•					
-					
	·				
	·				
	• .				
	·				